

# Chimie organique

## Chapitre 6 : Analyse de molécules

### Introduction

L'**analyse organique** regroupe des méthodes chimiques propres à l'analyse chimique qualitative et quantitative et qui visent à **identifier** les composés organiques et à élucider leur **composition** ainsi que leur **structure**.

### I) Analyse de fonctions organiques

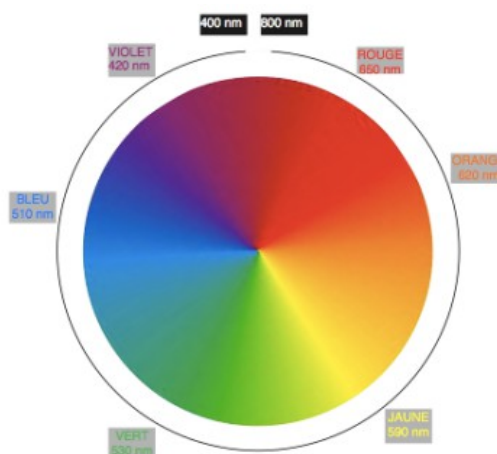
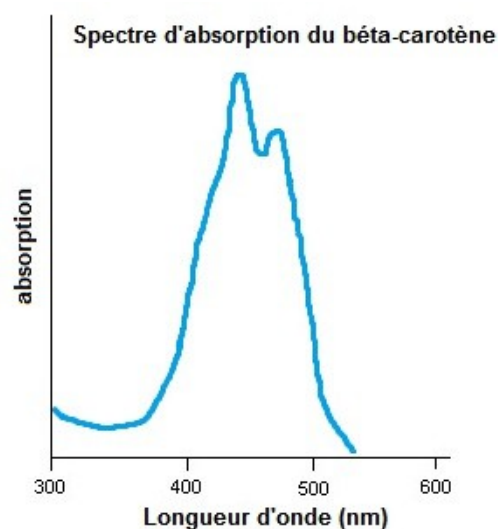
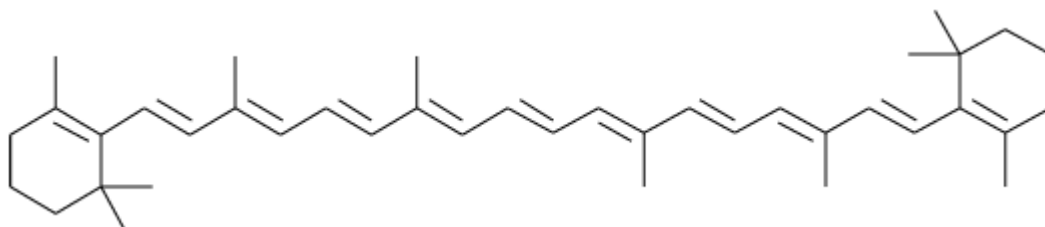
#### 1) Spectroscopie UV-visible

##### *a) But*

Un spectre UV-visible permet d'identifier des molécules. On y reporte l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

Absorbance :

Exemple :  $\beta$ -carotène



b) Loi de Beer-Lambert

**Énoncé :**

**Propriétés :**

- la loi de Beer-Lambert n'est plus valable aux fortes concentrations. En pratique on l'utilise pour  $A < 2$ .
- La loi de Beer-Lambert est additive.

**2) Spectroscopie infrarouge**

a) Principe

La spectroscopie IR mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui existent dans les molécules. Or, dans les groupements fonctionnels, on retrouve les mêmes liaisons, quel que soient les molécules.

Par conséquent, les groupements fonctionnels donnent lieu à des absorptions infrarouges qui sont caractéristiques.

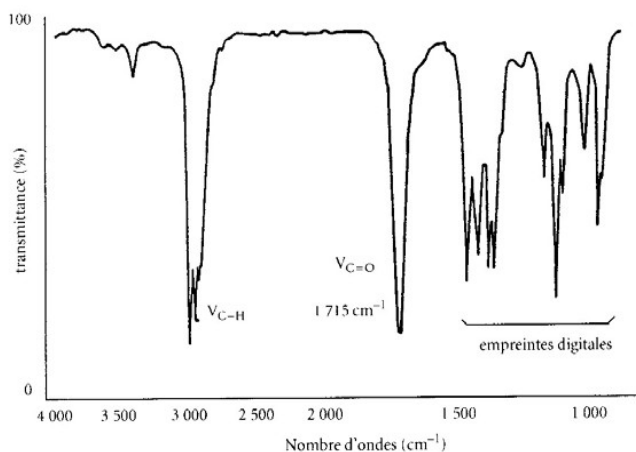
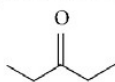
On reporte sur un spectre la transmittance  $T$  en fonction du nombre d'onde  $\sigma$

**Transmittance :**

**Nombre d'onde :**

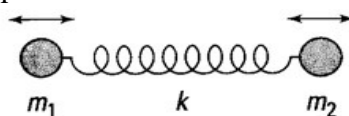
### Exemple :

Spectre IR de la pentan-3-one



### b) Modélisation de la liaison

La liaison diatomique est, en première approximation, assimilable à un système de deux masses liées par un ressort harmonique de raideur  $k$ .



Le système possède une fréquence de vibration fondamentale telle que :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

, où  $\mu$  est la masse réduite.

En spectroscopie IR, on utilise le **nombre d'onde  $\sigma$** , unité conventionnelle plus pratique :

### Influence de la constante de raideur $k$ :

2100	>	1650	>	1000
C≡C		C=C		C-C
2200	>	1600	>	1100
C≡N		C=N		C-N
1700	>	1150		
C=O		C-O		

Nombres d'ondes approximatifs de la vibration d'élongation /  $\text{cm}^{-1}$

### Influence des masses :

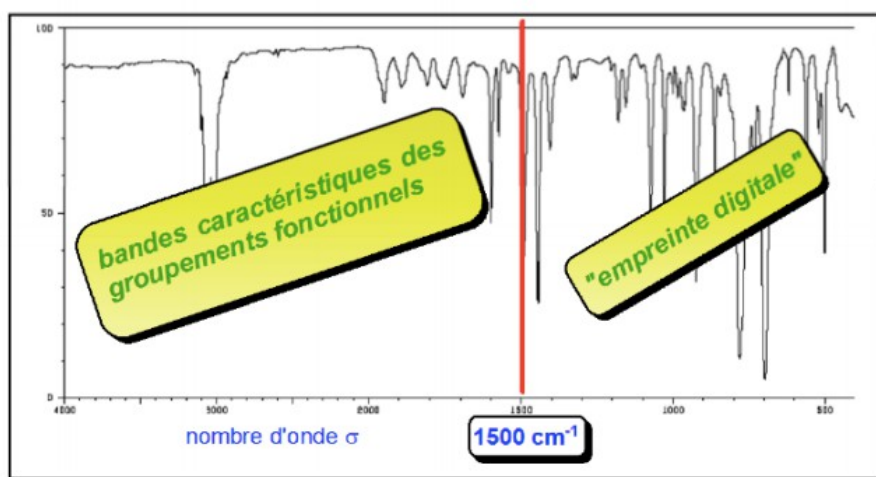


Nombre d'ondes approximatifs de la vibration d'élongation /  $\text{cm}^{-1}$

### *c) Zones du spectres*

Sur un spectre IR, on distingue habituellement :

- **la zone des empreintes digitales :**  $\sigma < 1500 \text{ cm}^{-1}$  : très complexe et difficilement interprétable, dans laquelle se trouvent de nombreuses vibrations d'élongation ou de déformation, du squelette carboné notamment.
- **la zone des fonctions caractéristiques :**  $1500 \text{ cm}^{-1} < \sigma < 4000 \text{ cm}^{-1}$ , dans laquelle les bandes observées sont en général caractéristiques d'un groupe fonctionnel.



### *d) Lecture d'un spectre :*

Vous disposerez dans les sujets de concours de tables donnant les nombre d'onde de chaque fonction (cf annexe en fin de chapitre).

Il faudra alors relever les bandes sur le spectre et utiliser le tableau pour déterminer les fonctions présentes.

On peut retenir les bandes suivantes :

Liaison	OH	C-H	C=O	C=C
Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	3200-3500	3000	1700	1650

## II ) Détermination du squelette carboné : la spectroscopie RMN

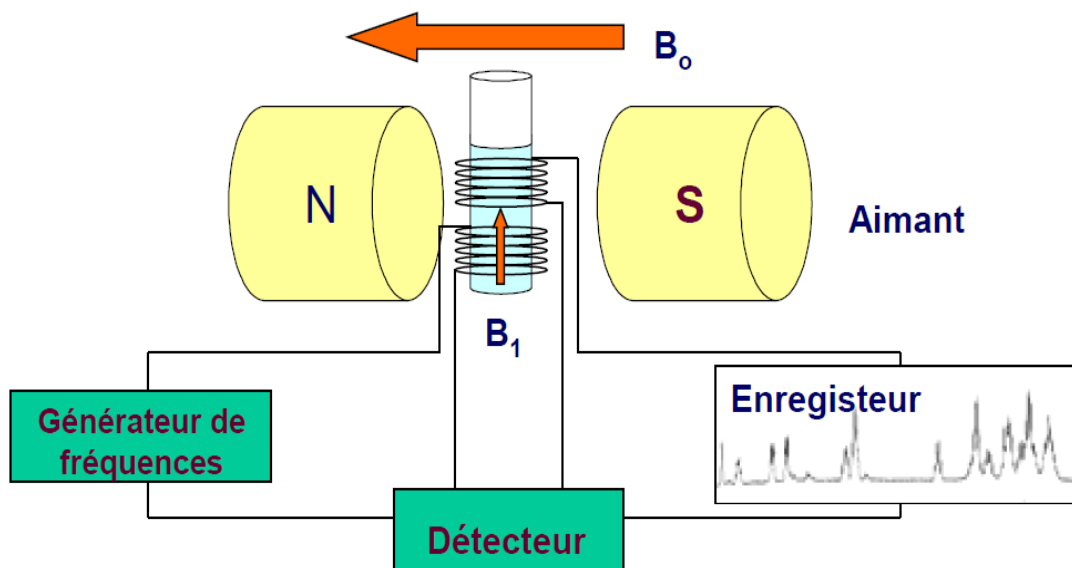
### 1 ) Moment magnétique nucléaire

On sait que les électrons d'un atome possèdent un moment magnétique intrinsèque. Ce moment magnétique, qui revient à assimiler l'électron à un petit aimant, est proportionnel au **nombre quantique magnétique de spin  $m_s$** , appelé en général spin de l'électron. Ce spin est quantifié et prend les valeurs  $+ 1/2$  et  $- 1/2$ .

De même, de nombreux noyaux atomiques sont assimilables à de minuscules aimants et peuvent être caractérisés par un **spin nucléaire  $I$** . Dans ce chapitre, on étudiera le proton  $^1\text{H}$  qui possède un spin nucléaire non nul.

### 2 ) Appareillage utilisé

L'échantillon est placé entre les pôles d'un électroaimant qui crée un champ magnétique  $\mathbf{B}_0$ . L'énergie nécessaire au passage d'un état de spin à l'autre est apportée par un champ magnétique  $\mathbf{B}_1$  perpendiculaire à  $\mathbf{B}_0$  et tournant autour de celui-ci à une fréquence située dans le domaine des radiofréquences.



Video : <https://www.youtube.com/watch?v=DvY0YrYLLuM>

Dans la réalité, le champ imposé  $B_0$  est modulé localement par l'environnement électronique du noyau ce qui fait que les **noyaux résonnent à des fréquences différentes**, dépendant de leur environnement électronique.

### 3 ) Le déplacement chimique

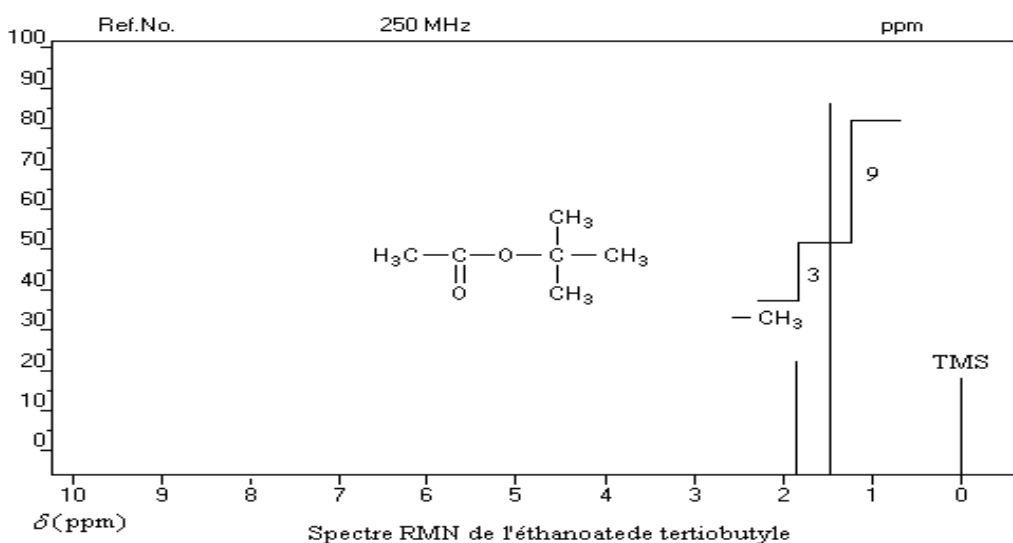
#### a ) Définition

Pour supprimer la dépendance de la fréquence de résonance vis-à-vis du champ  $B_0$ , on introduit la notion de **déplacement chimique, noté  $\delta$** .  $\delta$  est obtenu en divisant l'écart de fréquence entre deux pics par la fréquence de l'appareil, c'est donc un nombre sans dimensions :

$$\delta = \frac{\Delta \nu}{\nu_0} \cdot 10^6 \quad \text{On l'exprime en ppm (partie par millions).}$$

### b) Mesure du déplacement chimique

En pratique, on ne fait pas de mesure absolue mais on mesure l'écart de fréquence par rapport à une substance de référence (dans le cas du proton, on utilise le tétraméthylsilane  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  noté TMS). Le déplacement du TMS est ainsi posé arbitrairement égal à 0.



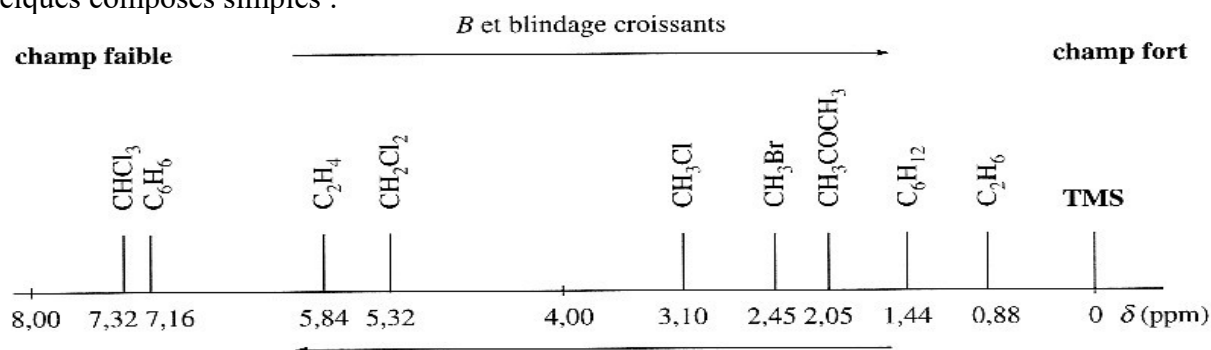
Les raisons qui ont orienté le choix du TMS sont multiples :

- ce composé présente 12 protons identiques, il donne donc un signal fort.
- le signal du TMS se trouve en dehors de la zone de résonance des protons les plus communs, donc « n'encombre » pas le spectre
- le TMS présente une grande inertie chimique et ne risque pas de réagir avec l'échantillon
- non toxique et peu coûteux

### c) Origine du déplacement chimique

Lorsque les électrons répartis autour du noyau subissent un champ magnétique, ils créent eux-mêmes un champ magnétique très faible qui s'oppose au champ appliqué. Le champ réellement subi par le noyau n'est donc plus  $\mathbf{B}_0$  mais un **champ  $\mathbf{B}_{\text{efficace}}$  local inférieur à  $\mathbf{B}_0$** .

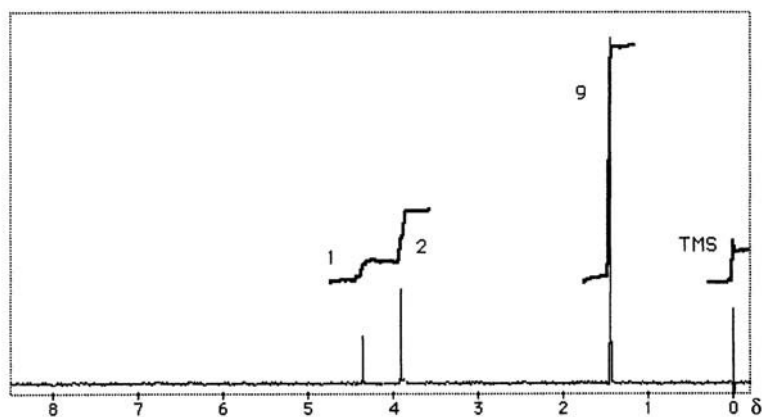
Le diagramme suivant donne quelques exemples de déplacement chimique pour quelques composés simples :



#### 4) Courbe d'intégration

Le signal enregistré en RMN est lié au nombre de protons résonnant au déplacement chimique  $\delta$ . Compte tenu du mode de détection utilisé, c'est la surface du pic d'absorption qui est proportionnelle au nombre de protons. Un spectre de RMN s'accompagne donc toujours d'une courbe d'intégration donnant la surface des différents pics.

Exemple :



#### 5) Notion d'isochronie

Des noyaux qui résonnent rigoureusement à la même fréquence sont dits **isochrones** et ont donc le même déplacement chimique.

Le cas le plus fréquent d'isochronie est l'**équivalence chimique** des noyaux, phénomène qui est dû à l'existence d'éléments de symétrie dans la molécule. Ainsi, deux noyaux d'hydrogène sont chimiquement équivalents si leurs environnements électroniques sont identiques. Ils subissent alors le même blindage.

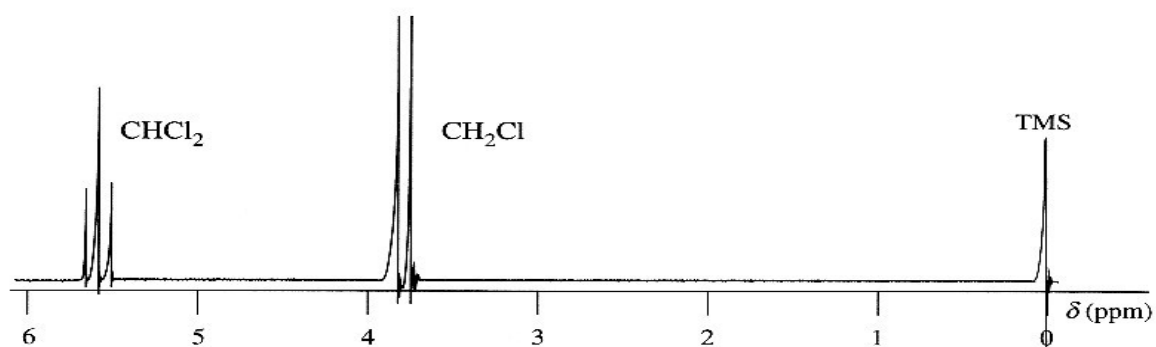
Un autre phénomène couramment observé est l'**isochronie moyenne**, résultant d'un échange rapide entre protons, à priori différents, par exemple par rotation autour d'un axe.

## 6) Couplage de spins

### a) *Structure fine des signaux*

Certains signaux, relatifs à des protons identiques, n'apparaissent pas sous la forme d'un pic (singulet) mais de plusieurs pics très rapprochés. On peut ainsi, selon le cas observer un **multiplet** : un doublet (2 pics), un triplet (3 pics), un quadruplet (4 pics)...

**Exemple** : Spectre du 1,1,2-trichloroéthane



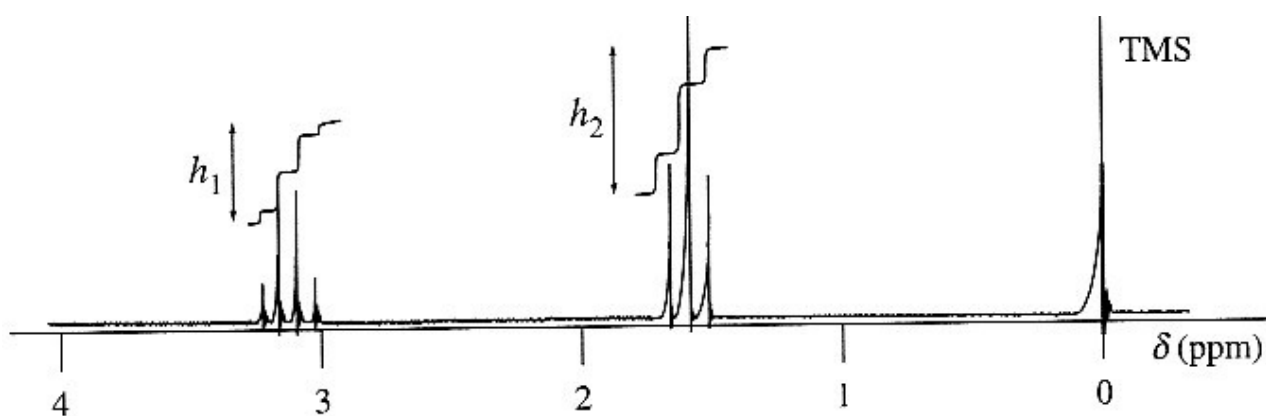


*b) Généralisation*

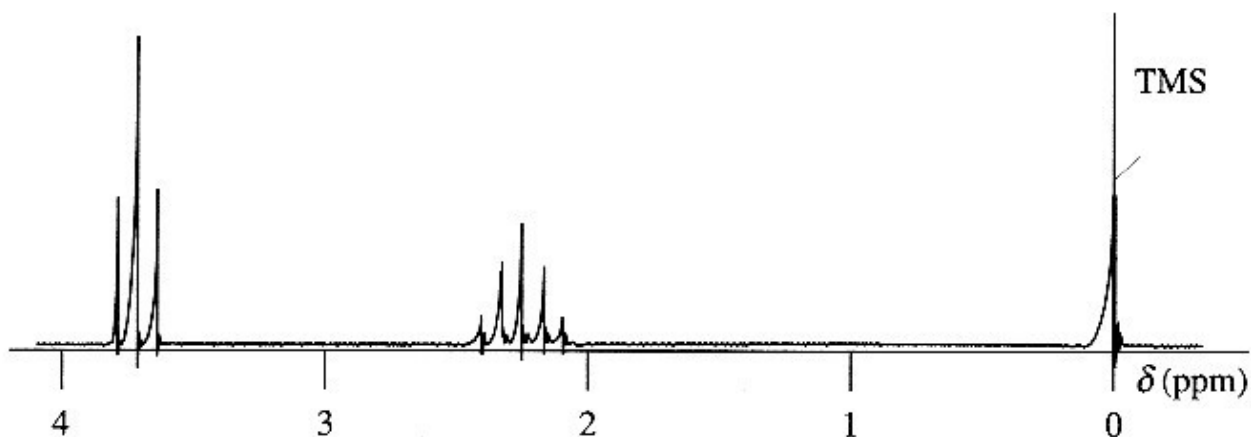
Le même raisonnement peut être appliqué à des systèmes plus complexes :

- la multiplicité est obtenue par une relation simple : lorsque des protons chimiquement équivalents sont couplés à  $n$  protons voisins, eux-mêmes équivalents, le nombre de pics du signal est  $n+1$
- les intensités relatives des pics sont donnés par le triangle de Pascal

**Exemple** : Spectre du bromoéthane



**Exemple** : Spectre du 1,3-dichloropropane



*c) Valeur des constantes de couplage  $J$*

La mise en évidence des couplages et la mesure des constantes apportent des informations très précieuses pour l'établissement de la formule développée d'un composé. Voici les caractéristiques les plus importantes de ces couplages.

- Il n'y a **pas de couplage entre protons équivalents**. Les noyaux d'hydrogène de l'éthane, du benzène ou du cyclopropane, par exemple, apparaissent sous forme de singulet.
- Les valeurs des constantes de couplage varient fortement en fonction de l'environnement moléculaire. Leur mesure permet souvent de déterminer la stéréochimie d'un composé.
- Les valeurs des constantes de couplage diminuent rapidement lorsque le nombre de liaisons entre protons augmente. **On n'observe pas de couplage entre deux protons séparés par 4 liaisons simples.**

*d) Couplages multiples*

Si une molécule présente une structure dans laquelle un proton est couplé à deux protons différents, il est nécessaire de **prendre en compte les deux constantes de couplage**. Cette situation est fréquente lorsque trois carbones porteurs d'atomes d'hydrogène sont liés entre eux.

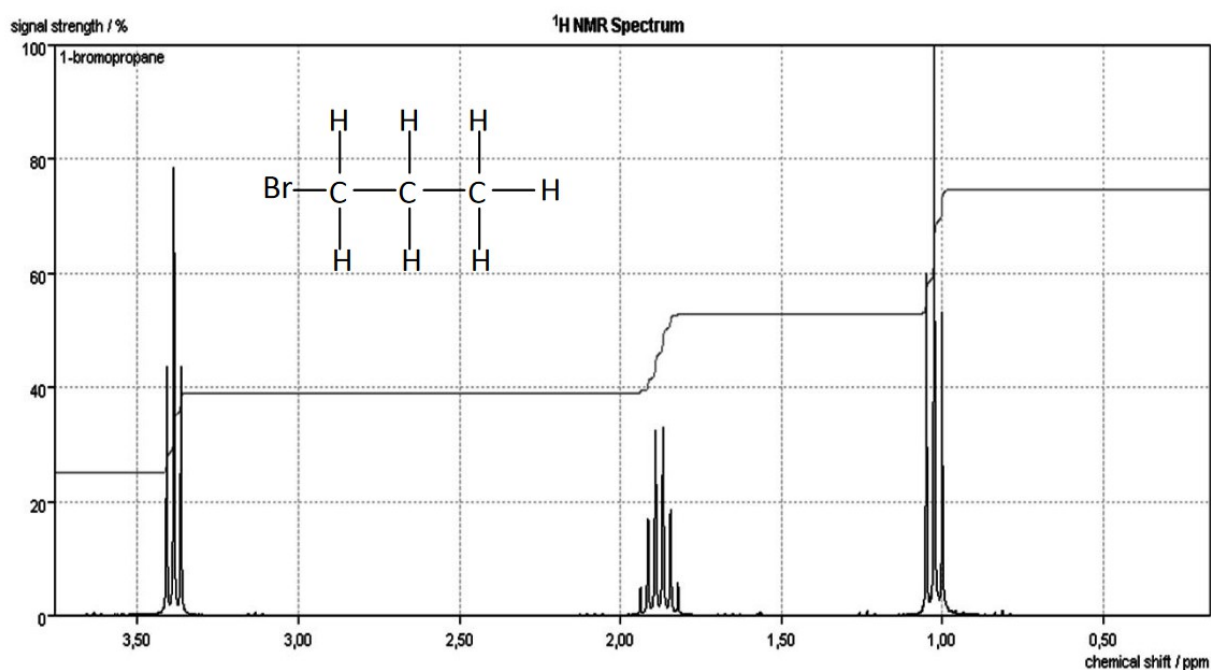
**Exemple :**

## 7) Comment se débrouiller pour analyser un spectre RMN ?

Il faut utiliser toutes les données présentes :

- la valeur du déplacement chimique  $\delta$  donne le type de fonction (H d'un alcool, H d'un alcène etc.)
- la courbe d'intégration donne le nombre de H du signal
- les couplages permettent de connaître les voisins (un triplet signifie qu'on est voisin d'un  $\text{CH}_2$  par exemple)

**Exemple :** Attribuer les différents signaux :



### III ) Autres méthodes pour aider à identifier les molécules

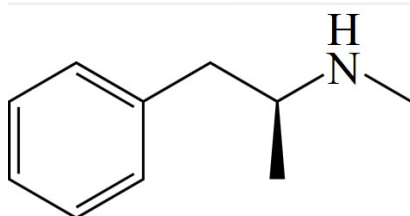
Il faut se servir de toutes les données présentes pour déterminer la structure d'une molécule.

- **Formule brute** : La formule brute d'une molécule permet de déterminer le nombre d'insaturations d'une molécule. Une insaturation correspond à une liaison multiple ou un cycle.

On la détermine de cette manière :

$$n = \frac{2(n_C + 1) - n_H + n_N}{2}$$

*Exemple :*



- **Tests caractéristiques** : Ils permettent de déterminer la présence d'une fonction à l'aide de tests en tube à essais

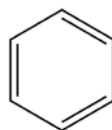
Famille	Formule du groupe fonctionnel présent	Réactif	Résultat
alcool	- OH	solution acidifiée de permanganate de potassium	solution incolore
acide carboxylique	- COOH	papier pH	teinte acide
		BBT	couleur jaune
aldéhyde	- CHO	2,4 - DNPH	précipité jaune
		liqueur de Fehling	précipité rouge brique
		réactif de Tollens	dépôt d'argent
cétone	- C = O	2,4 - DNPH	précipité jaune
alcène	C = C	solution aqueuse diluée de dibrome	solution incolore
amine	- NH <sub>2</sub>	solution de sulfate de cuivre (II) diluée	solution bleu-violacée
halogénure d'alkyle	- X	nitrate d'argent	précipité blanc

## Table RMN

Déplacements chimiques moyens  $\delta$  en ppm de quelques types de protons par rapport au signal de référence des protons du tétraméthylsilane  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ .

Type de proton	$\delta$ en ppm	Type de proton	$\delta$ en ppm
-CH-C	0,8 à 1	-CH-X	2,5 à 4
-CH-C-C-X	0,8 à 1,2	-CH-O-C=O	3,7 à 4,8
-CH-C=C-	1,6 à 2,2	H <sub>2</sub> C=C-	4,5 à 5,3
-CH-C-X	1 à 1,8	Ar-H	6 à 8
-CH-C-CN	2 à 3	R-NH-	1 à 5
-CH-N-	2,1 à 3	R-OH	1 à 6
HC≡C-	2,3 à 3,2	CO-NH-	5,5 à 8,5
-CH-C=O	2 à 2,7	H-CO-N	8
-CH-Ar	2,3 à 3	R-CHO	9,5 à 9,9
-CH-O	3 à 4	R-COOH	10 à 13
-CH-O-Ar	3,7 à 4,3		

Ar désigne un noyaux aromatique :



## Table IR

Nombre d'ondes des vibrations d'élongation  $\sigma$  en  $\text{cm}^{-1}$  de quelques groupements fonctionnels.

Région	Groupe	Fonction	Aspect et intensité
3650 - 3590	OH libre	Alcool, phénol	Fine
3400 - 3200	OH associé	Alcool, phénol	Large et forte
3300 - 2500	OH associé	Acide carboxylique	Très large
3550 - 3350	NH	Amine et amide	Moyenne
3300	CH	Alcyne $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Fine et forte
3100 - 3000	CH	Alcène $\text{C}=\text{C}-\text{H}$	Fine et moyenne
2970 - 2850	CH	Alcyle	Moyenne à forte
2820 - 2720	CH	Aldéhyde CHO	Fine et moyenne
2260 - 2240	$\text{C}\equiv\text{N}$	Nitrile	Moyenne
2260 - 2100	$\text{C}\equiv\text{C}$	Alcyne	Fine
1850 - 1800	$\text{C}=\text{O}$	Anhydride $(\text{RCO})_2\text{O}$	Forte
1810 - 1790	$\text{C}=\text{O}$	Halogénure d'acide $\text{RCOX}$	Forte
1750 - 1730	$\text{C}=\text{O}$	Ester $\text{RCO}_2\text{R}'$	Forte
1740 - 1720	$\text{C}=\text{O}$	Aldéhyde	Forte
1725 - 1705	$\text{C}=\text{O}$	Cétone	Forte
1800 - 1700	$\text{C}=\text{O}$	Acide carboxylique	Forte
1700 - 1630	$\text{C}=\text{O}$	Amide	Forte
1690 - 1540	$\text{C}=\text{N}$	Imine	Variable
1680 - 1620	$\text{C}=\text{C}$	Alcène	Variable
1600	$\text{C}=\text{C}$	Aromatique	Fine
1300 - 1100	$\text{C}-\text{O}$	Acide, ester, anhydride	Forte
1230 - 1200	$\text{C}-\text{O}$	Phénol	Forte
1150 - 1070	$\text{C}-\text{O}$	Ether	Forte
1150 - 1050	$\text{C}-\text{O}$	Alcool	Forte